



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 40 39 449 A 1

⑤① Int. Cl.⁵:
C 07 C 257/12

②① Aktenzeichen: P 40 39 449.2
②② Anmeldetag: 11. 12. 90
②③ Offenlegungstag: 17. 6. 92

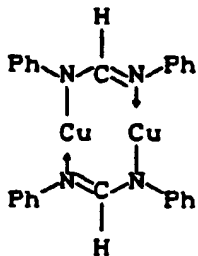
DE 40 39 449 A 1

⑦① Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
Podder, Chiraranjan, Dipl.-Chem. Dr., 4047
Dormagen, DE; Schlesmann, Harro, Dipl.-Chem. Dr.,
5068 Odenthal, DE

⑤④ Verfahren zur Herstellung eines Kupfer-I-Formamidin-Komplexes

⑤⑦ Der Kupfer-I-Formamidin-Komplex der Formel



wird hergestellt, indem man Anilin mit Formanilid in Gegen-
wart von Kupfer-I-halogenid in einem organischen Lösungs-
mittel bei Temperaturen von 170 bis 210°C umsetzt.

DE 40 39 449 A 1

BEST AVAILABLE COPY

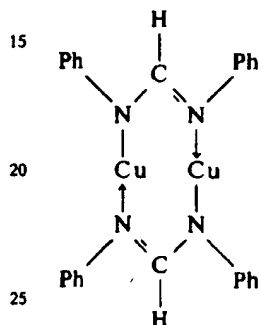
Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Kupfer-I-Formamidin-Komplexes durch Umsetzung von Anilin mit Formanilid in Gegenwart von Kupfer-I-halogenid.

5 Aus Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 1974, 93(12) 314-16 ist ein Verfahren zur Herstellung eines Kupfer-I-Formamidin-Komplexes bekannt. Der dort beschriebene Kupfer-Formamidin-Komplex wird hergestellt durch Umsetzung von Phenylisocyanid mit Ethanol in Gegenwart von $\text{Cu}(\text{PhNC})_4\text{BF}_4$ und Natriumhydroxid oder durch Reaktion von N,N'-Diphenylformamidin in Gegenwart von $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$. Das in der genannten Veröffentlichung beschriebene Verfahren zur Herstellung des Kupfer-Formamidin-Komplexes ist aus wirtschaftlichen

10 Gründen von geringem Interesse, da der dort benutzte Katalysator und die Einsatzprodukte teuer bzw. umständlich herzustellen sind und deshalb für einen großtechnischen Einsatz nicht in Frage kommen.

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung eines Kupfer-I-Formamidin-Komplexes der Formel



worin

Ph für Phenyl steht,

30 gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Anilin mit Formanilid in Gegenwart von Kupfer-I-halogenid in einem organischen Lösungsmittel bei Temperaturen von 170 bis 210°C umsetzt.

Bevorzugt wird die Umsetzung bei Temperaturen von 180 bis 200°C durchgeführt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden pro 2 Mol Kupfer-I-halogenid 2-2,3 Mol Anilin sowie 2-2,3 Mol Formanilid eingesetzt. Bevorzugt werden pro 2 Mol Kupfer-I-halogenid 2 Mol Anilin und 2 Mol Formanilid eingesetzt.

35 Als Kupfer-I-halogenide können in das erfindungsgemäße Verfahren Kupfer-I-chlorid, Kupfer-I-bromid und/oder Kupfer-I-iodid, bevorzugt Kupfer-I-chlorid eingesetzt werden.

Als organische Lösungsmittel kommen für das erfindungsgemäße Verfahren aromatische, cycloaliphatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe in Frage, die mit Wasser nicht mischbar sind bzw. ein azeotropes Gemisch bilden. Genannt werden z. B. Toluol, Xylol, Octan, bevorzugt Xylol. Die Menge an einzusetzendem organischen Lösungsmittel kann leicht durch Vorversuche bestimmt werden. Üblicherweise werden pro Mol Kupfer-I-halogenid 0,2 bis 0,5 Mol, bevorzugt 0,3 bis 0,4 Mol, bezogen auf Ausgangsprodukt an organischen Lösungsmitteln eingesetzt. Die Lösungsmittel können sowohl einzeln als auch gemischt untereinander eingesetzt werden.

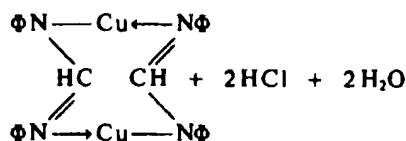
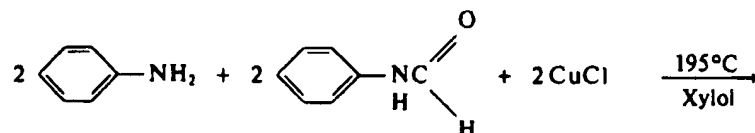
45 Gemäß einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Anilin, Formanilid und Kupfer-I-chlorid bei Temperaturen von etwa 200°C in Gegenwart von Xylol so lange am Rückfluß gekocht bis kein Reaktionswasser mehr gebildet wird. Zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wird dieses mit wäßrigem Alkali (beispielsweise Kaliumcarbonat und/oder Natriumhydroxid) so lange am Rückfluß gekocht bis kein Anilin mehr übergeht. Das anfallende Reaktionsprodukt wird dann neutral gewaschen und unter Vakuum in der Wärme getrocknet.

50 Der erfindungsgemäße Kupfer-I-Komplex kann als Oxidations-Katalysator verwendet werden, ferner als Stabilisator für Polyamide, als Mastiziermittel für Naturkautschuk sowie im Pflanzenschutz als Fungizid und Insektizid.

Beispiel

Herstellung des Kupfer-I-Formamidin-Komplexes

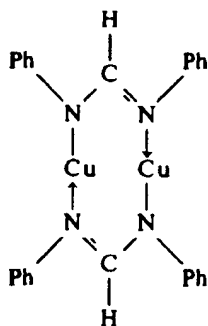
BEST AVAILABLE COPY



In einem 500 ml 4-Halskolben, ausgestattet mit Rührer, Thermometer, Heizpilz, Kondensator-Abscheider, werden 93,12 g (1 Mol) Anilin, 121,13 g (1 Mol) Formanilid, 49 50 g (0,5 Mol) Cu(I)-Cl rein und 15,00 ml Xylol vorgelegt und unter Rückfluß gekocht. Durch Zugabe von Xylol wird die Reaktionstemperatur auf 195°C gestellt und gehalten. In dem Abscheider angesammeltes Reaktionswasser wird in Zeitabständen abgenommen und notiert. Nach ca. 3 h spaltet kein Wasser mehr ab; die Reaktion ist dann beendet. Der Ansatz wird abgekühlt und in einem mit Kondensator-Abscheider versehenen Kolben überführt. Hierzu werden 70,0 g Kaliumcarbonat oder 20 g NaOH und 500 ml Wasser zugegeben und der Ansatz so lange unter Rückfluß gekocht, bis kein Anilin mehr überdestilliert. Das Produkt wird sodann auf einer Nutsche neutral gewaschen und unter Vakuum bei 70°C getrocknet. Man erhält ca. 130 g (100% d.Th. bez. auf Cu(I)Cl) graues, pulveriges Produkt mit einem Schmelzpunkt von ca. 330°C. Erforderlichenfalls kann ein reineres Produkt durch Umkristallisation in einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. o-Dichlorbenzol, erhalten werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Kupfer-I-Formamidin-Komplexes der Formel



worin

Ph für Phenyl steht,

dadurch gekennzeichnet, daß man Anilin mit Formanilid in Gegenwart von Kupfer-I-halogenid in einem organischen Lösungsmittel bei Temperaturen von 170 bis 210°C umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches dieses unter Hinzugabe von wäßrigem Alkali unter Rückfluß erhitzt bis kein Anilin mehr übergeht, das ausfallende Reaktionsprodukt neutral wäscht und unter Vakuum trocknet.

— Leerseite —

BEST AVAILABLE COPY